

# **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 15 DEC 2003

WIPO PCT



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

# **Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung**

<b>Aktenzeichen:</b>	102 49 368.5
<b>Anmeldetag:</b>	23. Oktober 2002
<b>Anmelder/Inhaber:</b>	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE
<b>Bezeichnung:</b>	Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators
<b>IPC:</b>	B 01 J 38/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Schäfer

A 9161  
08/00  
EDV-L

BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002  
B02/0506 IB/HKE/bmü

5

### Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators.

Hydrierkatalysatoren werden in einer Vielzahl von chemischen Reaktionen eingesetzt. Sie enthalten in der Regel als Aktivkomponenten Elemente der VIII. Gruppe des Periodensystems, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin und Iridium. Zusätzlich können Promotoren enthalten sein, unter anderem Kupfer, Silber, Gold, Zink, Zinn, Wismut oder Stibium.

Hydrierkatalysatoren werden häufig in geträgerter Form eingesetzt, wobei die Aktivkomponente auf einem Träger aufgebracht ist. Als Trägermaterial werden häufig Metalle, oxidische Materialien, wie Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, Kohlefasern oder Kunststoffe eingesetzt.

Als Folge von Nebenreaktionen bilden sich in den Hydrierreaktoren aus den Reaktanden Oligomere und Polymere, sogenanntes Grünöl, das zu kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Hydrierkatalysator führt. Dadurch werden Poren verstopft, Aktivzentren werden unzugänglich, die Aktivität des Katalysators sinkt und eine Regenerierung desselben wird erforderlich. Nach der klassischen Regeneriermethode werden die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen oxidativ, häufig durch Überleiten von Luft bei hohen Temperaturen, von etwa 400 bis 500°C, verbrannt. Um lokale Überhitzungen zu vermeiden wird häufig Wasserdampf zugesetzt. Nachteilig an dieser klassischen Regeneration ist, dass die Aktivität des regenerierten Katalysators in der Regel niedriger ist als die des frischen Katalysators.

Aus WO 94/00232 ist bekannt, dass ein Katalysator, der zuvor zur Entfernung von acetylenischen Verunreinigungen aus einem Olefinstrom eingesetzt worden war, nahezu

vollständig durch Strippen mit einem Wasserstoffstrom mit einer Lineargeschwindigkeit von mindestens 15,2 cm/Sekunde bei einer Temperatur zwischen 315 und 400°C, ohne oxidative Behandlung, regeneriert werden kann.

5 In WO 02/00341 ist ein Regenerierverfahren für Hydrierkatalysatoren durch Überleiten eines wasserstoffhaltigen Gasstromes bei einer Temperatur zwischen 200 und 1000°C, ohne Verbrennung mit einem sauerstoffhaltigen Gas beschrieben.

Aus GB-B 907,348 ist ein Verfahren zur Reaktivierung eines auf einem inerten Träger 10 aufgebrachten Nickelkatalysators bekannt, der zur Selektivhydrierung von Benzin eingesetzt worden war, wonach der Katalysator in situ oder ex situ mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas bei einer Temperatur von 150°C, zwischen einer und 24 Stunden lang behandelt wird.

15 Es war demgegenüber die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators zur Verfügung zu stellen, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, wonach die ursprüngliche Aktivität des frischen Hydrierkatalysators weitgehend wieder erreicht wird.

20 Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, gelöst, durch Strippen mit einer Substanz oder einem Substanzgemisch, das unter Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat und in gasförmigem Aggregatzustand vorliegt, bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C.

30 Durch das erfindungsgemäße Strippen wird somit eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das bei der Verfahrenstemperatur im Bereich von 50 bis 300°C gasförmig ist, über den gebrauchten Hydrierkatalysator geleitet. Dabei werden die leichter flüchtigen Anteile des Grünöls gasförmig ausgetragen, schwerer flüchtige Anteile des Grünöls, die während der Betriebsdauer den Hydrierkatalysator belegt und dadurch desaktiviert hatten, werden aufgeschmolzen und fließen ab.

Erfindungswesentlich ist, dass ein Strippgas gewählt wird, das unter Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat.

35 Es wurde überraschend gefunden, dass bei der Regenerierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die ursprüngliche Aktivität des frischen Katalysators nahezu

wieder erreicht werden kann, obwohl die Oberfläche des Hydrierkatalysators nach dem Reinigungsverfahren noch weitgehend mit Kohlenstoff belegt war.

Bevorzugt kann durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Hydrierkatalysator regeneriert werden, der zuvor in der Selektivhydrierung eines C<sub>2</sub>- und/oder C<sub>3</sub>-Schnittes eingesetzt worden war. Hierbei kann es sich gleichermaßen um eine front-end- oder eine tail-end-Hydrierung handeln. Ein derartiges Verfahren und ein hierfür besonders geeigneter Katalysator ist aus der DE-A 19959064 bekannt, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

10 Als Strippgas kann grundsätzlich jede Substanz oder jedes Substanzgemisch eingesetzt werden, sofern keine oxidierende Wirkung auf den Hydrierkatalysator ausgeübt wird. Die Substanz oder das Substanzgemisch kann man bevorzugt aus der nachfolgenden Aufzählung auswählen: Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Kohlenwasserstoffe, bevorzugt gesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Methan.

15 Besonders vorteilhaft ist Stickstoff, insbesondere aufgrund seiner Verfügbarkeit, seines Preises sowie seiner Wärmekapazität oder ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff.

20 Vorteilhaft führt man das Strippen bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 150°C, insbesondere bei einer Temperatur von 100 bis 150°C, durch.

Die Strippdauer liegt bevorzugt bei 30 min bis mehreren Tagen, besonders bevorzugt bei einer Dauer von einer Stunde bis zu 2 Tagen. Dabei wird bei einer höheren Temperatur eine kürzere Verfahrensdauer bevorzugt.

25 Nach einer weiteren Verfahrensvariante wird der Hydrierkatalysator zusätzlich zum Strippen mit einem bevorzugt unpolaren organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült. Hierfür ist jedes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch geeignet, das die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Hydrierkatalysator zumindest teilweise löst. Besonders geeignet sind Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Cyclohexan oder ein Benzol/Toluol/Xylol-Schnitt.

30 Bevorzugt führt man das Abspülen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C, besonders bevorzugt bei Umgebungstemperatur, durch. Die Obergrenze für die Verfahrenstemperatur hängt dabei vom Siedepunkt des eingesetzten Lösungsmittels oder

Lösungsmittelgemisches ab, und zwar soll sie diesen nicht überschreiten. Für das Abspülen ist in der Regel eine Verfahrensdauer von 15 min bis zu mehreren Tagen ausreichend.

Es ist möglich, die Hydrierung des Hydrierkatalysators *in situ*, in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis gepumpten Lösungsmittel durchzuführen. Es ist jedoch auch möglich, den Hydrierkatalysator auszubauen, d. h. ihn *ex situ* abzuspülen, bevorzugt in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis geführtem Lösungsmittel, bevorzugt mit zusätzlicher Gaseinleitung und/oder mit Ultraschall.

10 Besonders bevorzugt ist es, die Hydrierung in der Weise durchzuführen, dass man den Hydrierkatalysator zuerst abspült und anschließend strippt.

15 Wird der Hydrierkatalysator zum wiederholten Male regeneriert, so kann es vorteilhaft sein, nachdem man den Katalysator zwei oder mehrere Male durch Strippen oder durch Abspülen und Strippen wie vorstehend beschrieben behandelt hatte, durch oxidative Behandlung oder durch Kombination von Strippen oder Abspülen und Strippen und oxidative Behandlungen zu regenerieren. Dies wird dann erforderlich sein, wenn die Belegung mit kohlenstoffhaltigen Ablagerungen bereits weit fortgeschritten ist.

20 Das Verfahren ist besonders geeignet zur Regenerierung von Hydrierkatalysatoren, die als sogenannte Dünnschichtkatalysatoren vorliegen. Dünnschichtkatalysatoren zeichnen sich durch eine Schichtdicke des Aktivmaterials im Bereich von etwa 0,01 µm bis 100 µm aus. Dünnschicht-Hydrierkatalysatoren sind beispielsweise in EP-A 0 412 415, EP-A 0 564 830 oder EP-A 0 965 384 beschrieben und werden durch Tränken (EP-A 0 412 415), Vakuumbedampfung (EP-A 0 564 830) oder Aufsputtern (EP-A 0 965 384) erhalten.

30 Bevorzugt kann der Dünnschicht- Hydrierkatalysator aus einer Aktivmasse gebildet sein, umfassend ein oder mehrere hydrieraktive Metalle, insbesondere Palladium, besonders bevorzugt mit Silber dotiertes Palladium, die auf einem nicht porösen, bevorzugt metallischen Träger aufgebracht ist, der bevorzugt als Gewebe oder Gestrick vorliegt.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

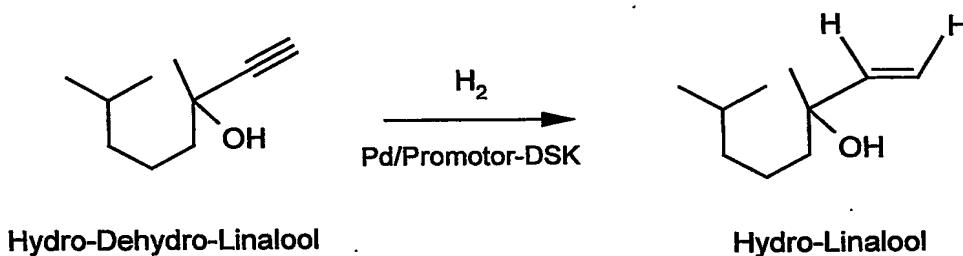
35 Es wurden monolithische Dünnschicht-Hydrierkatalysatoren, im Folgenden abgekürzt als DSK bezeichnet, getestet, mit Palladium als Aktivmasse und Silber als Promotor auf einem Träger aus einem Edelstahlgestrick, die wie folgt erhalten wurden:

Ein 20 cm breites Metallgestrickband aus dem Werkstoff Nr. 1.4301 mit einem Drahtdurchmesser von 0,12 mm wurde in einem Muffelofen getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das derart vorbehandelte Gestrick aufgerollt.

5 Anschließend wurde mit einer Tränklösung aus Palladiumnitrat, Silbernitrat und destilliertem Wasser behandelt.

Das getränkte Metallgestrick wurde getrocknet und an der Luft calciniert.

10 Der so hergestellte DSK wurde in einem Verfahren zur selektiven Hydrierung von Hydro-Dehydro-Linalool (HDHL) zu Hydro-Linalool (H-LIN) eingesetzt, die nach folgender Reaktionsgleichung abläuft:



15

Die Reaktion wurde in einer Labor-Glasapparatur in Sumpffahrweise, in einer gepackten Blasensäule, kontinuierlich, isotherm durchgeführt. Der Katalysator bestand aus 2 Monolithen aus dem oben beschriebenen Metallgestrick, mit jeweils 200 mm Höhe und 300 mm Länge, gewickelt zu einem Enddurchmesser von 22 mm. Das Substratvolumen betrug 0,5 kg HDHL mit einem Reinheitsgrad von 99%.

Es wurden folgende Verfahrensparameter eingestellt:

25	Druck:	1,1 bar
	Temperatur:	80°C
	Kreisreaktionsflüssigkeit:	200 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
	Kreisgas (Wasserstoff):	200 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h

30

**Beispiele 1 bis 7 und Vergleichsbeispiele V1 bis V3:****Einfluss von Regeneriertemperatur und -dauer auf die Katalysatoraktivität**

5 Ein wie vorstehend beschriebener DSK wurde unter den vorstehend beschriebenen Verfahrensbedingungen getestet. Der DSK wurde durch Reduzierung mit Wasserstoff in die hydrieraktive Form übergeführt und anschließend, zwecks Simulierung der Desaktivierung, in Grünöl getränkt. Der DSK wurde zum Vergleich nach der klassischen, 10 oxidativen Behandlungsmethode mit Dampf/Luft bzw. erfundungsgemäß mit Stickstoff regeneriert. Regeneriertemperatur und -dauer wurden variiert und die Katalysatoraktivität nach der Regenerierung über den relativen Umsatz in der oben beschriebenen Selektivhydrierung von HDHL gemessen, wobei der Umsatz mit frischem Katalysator als 15 100% bezeichnet wurde.

15 Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst:

	Behandlung	Temperatur [°C]	Dauer	Rel. Umsatz %
V1	Dampf/Luft	400	4h	79
V2	Dampf/Luft	400	24h	63
1	N <sub>2</sub>	100	4h	98
2	N <sub>2</sub>	150	4h	89
3	N <sub>2</sub>	200	4h	81
V3	N <sub>2</sub>	400	4h	52
4	N <sub>2</sub>	100	4h	98
5	N <sub>2</sub>	100	24h	84
6	N <sub>2</sub>	150	24h	83

20 Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung von Temperatur sowie Dauer der Regenerierung negative Auswirkungen auf die Katalysatoraktivität nach der Regenerierung hat.

**Vergleichsbeispiele V4 und V5 und Beispiele 7 und 8:**

**Einfluss der Regeneriermethode auf die Aktivität eines DSK, der in einem Betriebsreaktor zur Selektivhydrierung eines C<sub>3</sub>-Schnittes eingesetzt worden war**

5 Der nach der oben beschriebenen Herstellungsvorschrift erhaltende und entsprechend der DE-A 100 05 663 zu Packungen geformte DSK wurde in einen Betriebsreaktor zur Selektivhydrierung von Propin und/oder Propadien in C<sub>3</sub>-Schnitten zu Propylen, das als "Verfahren B" in DE-A 19959064 bezeichnet ist, eingesetzt. Nach einer Laufzeit von  
10 einem Jahr wurde der Katalysator ausgebaut und als solcher, d. h. ohne Regenerierung (Vergleichsbeispiel V4), nach klassischer, oxidativer Regenerierung mit einem Dampf/Luftgemisch bei 400°C (Vergleichsbeispiel V5), nach erfindungsgemäßer Regenerierung durch Strippen mit einem Stickstoffstrom bei 100°C, 24 Stunden lang (Beispiel 8) sowie durch erfindungsgemäße Regenerierung mit kurzzeitigem Strippen mit  
15 Stickstoff im Reaktor und anschließendem Abspülen mit einem Benzol/Toluol/Xylo-Lösungsmittelgemisch, unter folgenden Verfahrensbedingungen:

Lösungsmittelgemisch-Volumen/Katalysator-Volumen: 1,5 : 1,

Zeit: 6 Stunden

20 Temperatur: 25°C  
(erfindungsgemäßes Beispiel 9) charakterisiert.

Für sämtliche Vergleichsbeispiele (V4, V5) und Beispiele (7, 8) wurden die folgenden Eigenschaften des DSK bestimmt:

Durchmesser der Primärpartikel in Nanometern mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie,  
Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche des DSK in Atom-Prozenten (Atom-%), gemessen  
mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und  
30 relativer Umsatz U(rel.) für die Selektivhydrierung von HDHL zu H-LIN, bezogen auf  
100% Umsatz für den frischen DSK.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefasst:

	Regeneriermethode	Durchmesser [nm]	C-Gehalt [Atom-%]	U(rel.) [%]
V4	-	10 - 20	94	85
7	N <sub>2</sub> -Strippen	10 - 20	85	94
V5	klassisch	100	19	65
8	Strippen, Abspülen	10 - 20	78	94

5 Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich der Durchmesser der Primärpartikel durch die erfindungsgemäßen Regeneriermethoden nicht verändert. Der Kohlenstoffgehalt an der Katalysatoroberfläche nimmt zwar im Vergleich zur klassischen oxidativen Regenerierungsmethode nur unbedeutend ab, dies ist jedoch überraschenderweise für die Katalysatoraktivität, d. h. für die erreichbaren Umsätze, nicht ausschlaggebend. Mit der erfindungsgemäßen Regeneriermethode werden im Gegenteil Umsätze erreicht, die nur geringfügig unterhalb der Umsätze mit frischem Katalysator liegen.

10

BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002  
B02/0506 IB/HKE/arw/bmü

**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, durch Strippen mit einer Substanz oder einem Substanzgemisch, das unter Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat und in gasförmigem Aggregatzustand vorliegt, bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasphasenhydrierung die Selektivhydrierung von Acetylen aus einem C<sub>2</sub>-Schnitt oder die Selektivhydrierung von Propin und/oder Propadien aus einem C<sub>3</sub>-Schnitt ist.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Substanz oder das Substanzgemisch, die (das) man zum Strippen einsetzt, aus der nachfolgenden Gruppe auswählt: Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Kohlenwasserstoffe, bevorzugt gesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Methan.

20

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Strippen Stickstoff oder ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff einsetzt.

25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Strippen bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 250°C, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150°C, durchführt.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich zum Strippen den Hydrierkatalysator mit einem bevorzugt unpolaren organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abspült.

35

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Abspülen bei Umgebungstemperatur durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Abspülen über eine Dauer von 15 Minuten bis zu mehreren Tagen durchführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren *in situ* durchführt, bevorzugt in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis gepumptem Lösungsmittel.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man es *ex situ* durchführt, bevorzugt in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis geführtem Lösungsmittel, bevorzugt mit zusätzlicher Gaseinperlung und/oder mit Ultraschall.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man den Hydrierkatalysator zuerst abspült und anschließend stript.
12. Verfahren zur wiederholten Regenerierung eines Hydrierkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man den Hydrierkatalysator zwei oder mehrere Male durch Strippen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder durch Abspülen und Strippen nach einem der Ansprüche 6 bis 11 und anschließend durch oxidative Behandlung oder eine Kombination von Strippen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Abspülen und Strippen nach einem der Ansprüche 6 bis 11 und oxidative Behandlung regeneriert.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator ein Dünnschichtkatalysator ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator aus einer Aktivmasse gebildet ist, umfassend ein oder mehrere hydrieraktive Metalle, bevorzugt Palladium, besonders bevorzugt mit Silber dotiertes Palladium, die auf einem nicht porösen, bevorzugt metallischen Träger aufgebracht ist, der bevorzugt als Gewebe oder Gestrick vorliegt.

BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002  
B02/0506 IB/HKE/bmü

**Zusammenfassung**

5

Es wird ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators vorgeschlagen, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, durch Strippen mit einer Substanz oder einem Substanzgemisch, das unter Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat  
10 und in gasförmigem Aggregatzustand vorliegt, bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C.